

学校编码: 10384

学号: 19320051301955

分类号: \_\_\_\_\_ 密级: \_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**NiMnGa 基高温形状记忆合金的复相组织韧化  
及记忆特性的研究**

**Shape memory effects and biphases toughness of  
NiMnGa-based high-temperature shape-memory alloys**

杨 水 源

指导教师姓名: 刘 兴 军 教授 马 云 庆 副教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2008 年 6 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 ( ), 在年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ( )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名:	日期:	年	月	日
导师签名:	日期:	年	月	日

# 目 录

摘 要.....	1
Abstract.....	3
第一章 绪 论 .....	1
1.1 引 言 .....	1
1.2 形状记忆合金简介 .....	2
1.2.1 形状记忆合金的发展、特性、应用以及研究现状.....	2
1.2.2 高温形状记忆合金的研究现状.....	6
1.3 NiMnGa 合金 .....	10
1.3.1 NiMnGa 合金的结构 .....	10
1.3.2 NiMnGa 合金的研究现状 .....	12
1.4 添加第四组元的NiMnGa合金的相关研究.....	15
1.5 合金断裂的微观机制的相关研究.....	17
1.6 选题意义及研究内容 .....	19
第二章 样品制备及试验方法 .....	20
2.1 样品的制备 .....	20
2.1.1 原料及配置.....	20
2.1.2 铸锭的熔炼及热处理.....	20
2.1.3 测试用样品的制备.....	21
2.2 组织结构分析 .....	21
2.2.1 金相组织的观察.....	21
2.2.2 组织的结构的分析.....	22
2.2.3 相变特性的研究.....	22
2.2.4 力学性能及形状记忆效应的测试.....	23
第三章 合金的组织结构 .....	23

3.1 引 言.....	25
3.2 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) 系合金的组织结构 .....	25
3.3 $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 6$ ) 系合金的组织结构 .....	27
3.4 $\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 2\sim 16$ ) 系合金的组织结构 .....	28
3.5 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 0\sim 8$ ) 系合金的组织结构 .....	31
3.6 $\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) 系合金的组织结构 .....	33
本章小结 .....	35
第四章 合金的相变特性 .....	36
4.1 引 言.....	36
4.2 合金的相变特性 .....	36
4.2.1 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) 系合金的相变特性 .....	36
4.2.2 $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 6$ ) 系合金的相变特性 .....	37
4.2.3 $\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 2\sim 16$ ) 系合金的相变特性 .....	37
4.2.4 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 0\sim 8$ ) 系合金的相变特性 .....	39
4.2.5 $\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) 系合金的相变特性 .....	41
本章小结 .....	44
第五章 合金的力学性能和形状记忆效应 .....	45
5.1 引 言.....	45
5.2 铸态合金和热轧后片状材料的比较 .....	46
5.2.1 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) 系合金 .....	46
5.2.2 $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 6$ ) 系合金 .....	47
5.2.3 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) 系合金 .....	49
5.3 合金的力学性能和形状记忆效应 .....	51
5.3.1 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) 系合金的力学性能和形状记忆效应 .....	51

5.3.2 $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 6$ ) 系合金的力学性能和形状记忆效应	55
5.3.3 添加Co元素对NiMnGa合金的力学性能和形状记忆效应的影响	58
5.3.4 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 0\sim 8$ ) 系合金的力学性能和形状记忆效应	60
<b>5.4 NiMnGaX多晶合金断裂的微观机制的初步研究</b>	<b>61</b>
<b>本章小结</b>	<b>64</b>
<b>参考文献</b>	<b>64</b>
<b>结 论</b>	<b>71</b>
<b>致 谢</b>	<b>73</b>
<b>攻读硕士学位期间科研成果</b>	<b>74</b>
<b>攻读硕士学位期间获得奖励</b>	<b>75</b>

# CONTENTS

<b>Abstract(Chinese) .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPTER 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 The Characters of shape memory alloys .....</b>	<b>2</b>
1.2.2 The development of shape memory alloys .....	2
1.2.2 The development of high temperature shape memory alloys .....	6
<b>1.3 NiMnGa alloys.....</b>	<b>10</b>
1.3.1 The structure of NiMnGa alloys .....	10
1.3.2 The development of NiMnGa alloys.....	12
<b>1.4 The investigation of NiMnGaX alloys.....</b>	<b>15</b>
<b>1.5 The investigation of fracture mechanism of NiMnGa alloys.....</b>	<b>17</b>
<b>1.5 Major contents and significance of this work .....</b>	<b>19</b>
<b>CHAPTER 2 The preparation of specimen and investigative</b>	
<b>methods .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 The preparation of specimen .....</b>	<b>20</b>
2.1.1 material and quantify .....	20
2.1.2 melting and heat treatment of specimen .....	20
2.1.3 The preparation of investigative specimen .....	21
<b>2.2 The structure of specimen.....</b>	<b>21</b>
2.2.1 The optical microstructure of specimen.....	21
2.2.2 The crystal structure of specimen .....	22
2.2.3 The martensitic transformation behaviors of specimen .....	22
2.2.4 The mechanical and shape memory characteristics of specimen.....	23

<b>CHAPTER 3 The optical microstructure and crystal structure of alloys.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 <math>\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}</math> (<math>x = 4, 8</math>) stysem .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3 <math>\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}</math> (<math>x = 4, 6</math>) stysem.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4 <math>\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}</math> (<math>x = 2\sim 16</math>) stysem .....</b>	<b>28</b>
<b>3.5 <math>\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}</math> (<math>x = 0\sim 8</math>) stysem.....</b>	<b>31</b>
<b>3.6 <math>\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}</math> (<math>x = 4, 8</math>) stysem.....</b>	<b>33</b>
<b>Conclusions .....</b>	<b>35</b>
<b>CHAPTER 4 The martensitic transformation behaviors of alloys....</b>	<b>36</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2 The martensitic transformation behaviors of alloys .....</b>	<b>36</b>
4.2.1 The martensitic transformation behaviors of $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) stysem.....	36
4.2.2 The martensitic transformation behaviors of $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 6$ ) stysem.....	37
4.2.3 The martensitic transformation behaviors of $\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 2\sim 16$ ) stysem.....	37
4.2.4 The martensitic transformation behaviors of $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 0\sim 8$ ) stysem.....	39
4.2.5 The martensitic transformation behaviors of $\text{Ni}_{56-x}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) stysem.....	41
<b>Conclusions .....</b>	<b>44</b>
<b>CHAPTER 5 The mechanical and shape memory properties of alloys .....</b>	<b>44</b>



<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>45</b>
5.2 The properties between button ingots and plates after hot-rolling	46
5.2.1 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) stysem .....	46
5.2.2 $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 6$ ) stysem.....	47
5.2.3 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) stysem .....	49
<b>5.3 The mechanical and shape memory properties of alloys .....</b>	<b>51</b>
5.3.1 The mechanical and shape memory properties of $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 8$ ) stysem .....	51
5.3.2 The mechanical and shape memory properties of $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 4, 6$ ) stysem .....	55
5.3.3 The influence of Co content on the mechanical and shape memory properties of NiMnGa alloys.....	58
5.3.4 The mechanical and shape memory properties of $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$ ( $x = 0 \sim 8$ ) stysem .....	60
<b>5.4 The investigation of fracture mechanism of NiMnGaX alloys.....</b>	<b>61</b>
<b>Conclusions.....</b>	<b>64</b>
<b>References.....</b>	<b>64</b>
<b>Summary.....</b>	<b>71</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>73</b>
<b>Publication .....</b>	<b>74</b>

## 摘 要

国内外高温形状记忆合金的研究主要集中于下述三种材料体系：CuAl 基（CuAlAg、CuAlPd 等）、NiAl 基（NiAlFe、NiAlMn 等）以及 NiTi 基（NiTiHf/Zr、NiTiPd/Au 等），总体来说，NiTiPd 合金具有最好的综合性能，其形状记忆可回复应变约 3%，而且通过进一步的热机械处理，该应变值可达 5.5%。但 Pd 价格昂贵（>10 万元/Kg），在 NiTiPd 合金中为达到高相变点所需添加的 Pd 含量（重量比接近 50%）意味着该合金很难进入真正的实用阶段。因此，研制性能与 NiTiPd 合金相当，而成本较低的高温形状记忆合金，是当前具有挑战性的研究领域之一。

以前的研究表明：NiMnGa 合金的马氏体相变温度易于调整至较高温度，其单晶合金的形状记忆性能和热稳定性良好，且成本较低，具有发展成为实用化高温形状记忆合金的良好潜力，但其多晶合金的高脆性是其发展的最大障碍。本研究的思路是使用复相组织韧化的方法，通过添加第四组元在合金中形成一定含量的塑性第二相来改善其多晶脆性，使其兼具一定的塑性和形状记忆效应。具体来讲：本文以具有较高相变点（马氏体和逆马氏体相变温度分别为 401℃ 和 452℃）的 Ni<sub>56</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>19</sub> 合金为基础，分别以 Co/Cu 取代 Mn、Ni 以及同时取代 Mn 和 Ni，使用金相、XRD、DSC、SEM、EPMA、拉伸、弯曲等测试方法，系统地研究了 Co/Cu 的加入对 NiMnGa 合金的组织结构、相变特性、力学性能以及形状记忆效应的影响规律。

研究结果表明：Co 取代 Mn 或 Ni 和 Mn 时，合金为包含四方结构的马氏体相和面心立方结构的  $\gamma$  相的双相组织，并且  $\gamma$  相的含量随 Co 的增加而逐渐增加。而当 Co < 8at. % 取代 Ni 或 Cu < 2at. % 取代 Mn 时，合金为单一的马氏体组织，在这种取代方式下，随着 Co/Cu 含量的进一步增加，合金中开始析出第二相，此时合金的电子浓度均为 8.00。通过对合金相变行为的研究发现：当 Cu 取代 Mn 时，合金的马氏体相变温度随着 Cu 含量的增加而增加，至 2at. %Cu 含量时随着  $\gamma$  相的析出而保持稳定，此时其马氏体相变温度可达 530℃。而当添加的第四组元为 Co 时，合金的马氏体相变温度随着 Co 含量的增加而逐渐降低。合金马氏体相变特性的变化是该合金的尺寸因素、电子浓度、 $\gamma$  相的析出三方面综合作用的结果。

当 Co/Cu 取代 Mn 或同时取代 Ni 和 Mn 时，NiMnGa 合金的多晶脆性得到了很大

的改善,部分合金可通过热轧得到 0.5mm 厚的片材,并首次通过拉伸实验对其力学性能和形状记忆效应进行了测试。研究表明:  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{21}\text{Co}_4\text{Ga}_{19}$  合金的抗拉强度和断裂延伸率分别为 491MPa 和 8.2%,该合金在卸载应变为 4.3% 时,具有 2.1% 的形状记忆可回复应变;  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Co}_6\text{Ga}_{19}$  合金的抗拉强度为 483MPa,断裂延伸率为 5.5%,该合金在卸载应变为 4.8% 时表现出 3.2% 的形状记忆效应。对于第四组元为 Cu 的添加方式,  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{21}\text{Cu}_4\text{Ga}_{19}$  合金的塑性不足,进一步提高 Cu 含量时,  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{17}\text{Cu}_8\text{Ga}_{19}$  合金的抗拉强度和延伸率分别为 424MPa 和 3.8%,但该合金的形状记忆效应已经消失。

通过对 NiMnCoGa 多晶样品的断口形貌和拉伸后试样表面微观裂纹的分析,可以初步得到:  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$  多晶样品的断裂模式为典型的沿晶脆性断裂,而  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{17}\text{Co}_8\text{Ga}_{19}$  合金的断口形貌中已经出现了部分的韧窝,这说明该合金的断裂模式已经不是单一的沿晶脆性断裂,而是包含有部分韧窝出现的混合断裂模式。另外,表面微观裂纹的 SEM 观察表明:微小裂纹沿着马氏体孪晶界面扩展,当遇到塑性的第二相时,裂纹减弱终止、沿着马氏体相和第二相的界面继续扩展或直接穿过第二相,均会造成裂纹扩展所需外界能量的增加,从而改善合金的韧性和塑性。

关键词: 高温形状记忆合金; NiMnGa; 复相组织韧化

## Abstract

Now the mainly researched high-temperature shape-memory alloys are as follow: CuAl-based (CuAlAg, CuAlPd), NiAl-based (NiAlFe, NiAlMn) and NiTi-based (NiTiHf/Zr, NiTiPd/Au). At present, NiTiPd alloy shows the best integrated properties. Its maximum shape memory strain is 5.5% after proper thermo-mechanical treatment. But Pd element is very expensive. The content of Pd in NiTiPd alloy for attaining high martensitic transformation temperature is almost 50% in weight. So it is too expensive for the practical application of NiTiPd alloy, and the research of low cost high temperature shape memory alloys possessing the comparable properties as NiTiPd is one of the challengeable works.

Previous researches revealed that NiMnGa alloys show great potentials as practical high temperature shape memory alloys with their high martensitic transformation temperatures, outstanding shape memory effects and good thermal stability. However, the high brittleness of polycrystal NiMnGa alloys is a big problem preventing their development. In our research, the introduction of a ductile second phase by adding the fourth element was proved to be an effective way improving the ductility of NiMnGa polycrystals. At the same time, the alloys exhibit moderate shape memory effects. Particularly, in this thesis, Co or Cu was added to  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$  alloy by replaced Ni, Mn or Ni and Mn at the same time, and their crystal structures, microstructures, martensitic transformation behaviors, mechanical and shape memory characteristics were studied by optical micrograph, XRD, DSC, SEM, EPMA, tensile and bend tests.

The results show that when Mn or Ni and Mn are replaced by Co, the alloys exhibit dual phases containing tetragonal martensite phase and  $\gamma$  phase with fcc structure, and the amounts of  $\gamma$  phase increase with increasing Co content. When Co < 8at. % for replacing Ni or Cu < 2at. % for replacing Mn, the alloys exhibit a single martensite phase, and the  $\gamma$  second phase will be appeared with further increasing Co/Cu content. DSC investigations revealed that the martensitic transformation temperatures rise with the increase of Cu content for replacing Mn until the  $\gamma$  phase was formed at Cu = 2at. %. When Cu > 2at. %, the martensitic transformation temperatures keep constant around 530°C. On the other hand, when the adding forth

element is Co, the martensitic transformation temperatures decrease with the increasing of Co content. The varieties of phase transformation behaviors were resulted from the integrated actions of the size factor, electron concentration and the precipitation of  $\gamma$  phase.

The ductility of NiMnGa alloys could be improved greatly when Co/Cu replacing Mn or Ni and Mn. Some alloys can be hot rolled to plates with 0.5 mm thickness, and their mechanical properties and shape memory effects were studied by tensile tests for the first time. The results revealed that the tensile stress and elongation of  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{21}\text{Co}_4\text{Ga}_{19}$  alloy are 491MPa and 8.2%, respectively. The shape memory recoverable strain is 2.1% at residual strain of 4.3%. The tensile stress and elongation of  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Co}_6\text{Ga}_{19}$  alloy are 483MPa and 5.5%, respectively, and the recoverable strain is 3.2% upon residual strain of 4.8%. However, when the adding forth element is Cu,  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{21}\text{Cu}_4\text{Ga}_{19}$  alloy exhibits insufficient ductility. With further increasing Cu content,  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{17}\text{Cu}_8\text{Ga}_{19}$  alloy exhibits tensile strength and elongation of 424MPa and 3.8%, respectively. However, its shape memory effect disappears.

The fracture surfaces and microcracks of plates after tensile tests are investigated by SEM. The results show that the fracture surfaces of  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$  alloy exhibit typical brittle character with intergranular pattern. But the fracture surfaces of  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{17}\text{Co}_8\text{Ga}_{19}$  alloy exhibit characteristics of ductile rupture due to the formation of dimples. Additionally, microcrack observations revealed that many microcracks germinate and propagate along the boundaries between different orientations of martensitic variants. When the microcracks expand to the boundaries between the martensite and the second phase, the microcracks get weak/disappear, or directly cross the second phase. All these manners will certainly increase the energy needed for the further propagating of the microcracks, so as to increase the toughness and ductility of NiMnXGa alloys.

Keywords: High-temperature shape-memory alloy; NiMnGa; Biphasess toughness

# 第一章 绪 论

## 1.1 引 言

一种新材料的诞生往往会推动社会发生巨大的变革。今天,随着国民经济的高速发展,信息、生命、能源、交通、环境科学、高科技产业和国防建设等对新材料的需求比以往更迫切,对材料应用范围的广泛性、使用条件的复杂性和安全可靠性的要求也越来越高,所以研究和开发各种性能优越的新型材料是一项重要而迫切的战略任务。功能材料是当今高新技术发展最重要的先导性和基础材料之一。新型功能材料的研究在国际上一直都十分活跃。它的进步推动着诸如计算机产业、航空航天产业等目前世界上最为尖端的高科技产业的飞速发展。

20世纪80年代,人们提出了智能材料与智能结构<sup>[1-4]</sup>的概念,它迅速发展成为材料科学的一个重要的新领域。其核心思想是通过一定的技术途径使系统在运行使用过程中能感知外界环境状况,进而主动地调整自身的状态以适应其所处环境的变化,从而实现自诊断、自调节、自恢复、自我保护等多种特殊功能,从而大大地提高系统运行的安全性和可靠性。这个概念自从20世纪80年代提出以来,由于其在航空航天领域、微电子领域、工业能源领域、民用建筑领域等方面广泛应用前景以及可能带来的巨大经济效益,引起了多领域研究工作者的高度重视。美国、日本等工业发达国家已投入了巨资进行研究和开发,目前,国外已提出要将智能材料系统应用在新一代的航空航天飞行器、空间平台、核反应堆、潜艇、海底工程等重要结构上,以实现在线监测负载和机构内部的应力、变形、温度和损伤等状况,通过预警、自适应调整、自修复等方式来减缓以至消除危害,从而大大地提高系统运行的安全性和可靠性<sup>[3]</sup>。

总的来说,智能材料与结构是一门综合性的边缘学科,它包括材料科学、物理、化学、计算机仿生学、机电工程、结构工程等多学科领域,涉及内容很多。不难理解,其中材料科学方面的研究是智能结构与器件的基础,只有在材料研究方面取得了长足的进展,智能结构与器件的发展才有前途可言。可用于智能结构与器件的智能材料多种多样,而且还在不断发展之中。目前看来,具有传感或输出特性的功能材料大致有以下几种:形状记忆合金、压电/磁电材料、电流/磁流变体、磁致伸缩材料等<sup>[5,6]</sup>。相比较而言,形状记忆合金是这些功能材料中较早

应用于智能结构中的一种材料，它具有可回复应变大（如NiTi合金可达8%）、响应时能产生巨大的回复力（如NiTi合金可达数百MPa）以及可以兼作传感元件和执行元件等优点，在智能材料中占有重要的地位<sup>[7-9]</sup>。

## 1.2 形状记忆合金简介

### 1.2.1 形状记忆合金的发展、特性、应用以及研究现状

形状记忆合金是近几十年来发展起来的一种新型功能材料，它与一般金属材料相比，具有独特的形状记忆效应和超弹性，以及优异的物理、机械、耐腐蚀和生物相容性。在航空航天、机械、仪器、化工工业和医疗等技术领域展示了广阔的应用前景。一般金属材料受到外力作用后，首先发生弹性变形，达到屈服点，就产生塑性变形，应力消除后留下永久变形。但有些材料，在发生了塑性变形后，经过合适的加热过程，能够回复到变形前的形状，这种现象叫做形状记忆效应（SME）。具有形状记忆效应的金属一般是两种以上金属元素组成的合金，称为形状记忆合金（SMAs）。这类合金可回复的应变量最高可达8%以上，比一般材料要高得多<sup>[10-12]</sup>。

形状记忆合金的发现可以追溯到20世纪30年代，美国哈佛大学的Greninger等发现CuZn合金在加热与冷却过程中，马氏体会随之收缩与长大，这正是热弹性马氏体相变的基本特征之一。但形状记忆合金成为一种新型的功能材料并发展成为一个独立的分支，可以认为是始于1963年美国海军武器实验室W. J. Buehler博士研究小组的实验研究，他们发现近等原子比NiTi合金具有良好的形状记忆效应，并报道了通过X射线衍射等实验的研究结果。从此，形状记忆合金的研究进入了一个新的阶段，70年代初，又发现CuAlNi合金也具有良好的形状记忆效应。而到1975年左右，相继开发出来的具有形状记忆效应的合金达20多种，品种覆盖多种材料体系，其中铜基合金占的比例最大。到80年代末，又在很多铁基合金，尤其是FeMnSi合金和不锈钢中也发现了形状记忆效应，使得形状记忆合金所覆盖的范围进一步扩大。在这些形状记忆合金中，NiTi、CuZnAl及FeMnSi很快在工业界中的不同领域获得了应用。与实验探索研究相并行，在70年代中期，对形状记忆合金的形状记忆效应机制以及和形状记忆效应密切相关的相变伪

弹性（或叫超弹性、拟弹性）机制开展了世界范围的研究。几十年来，有关形状记忆合金的研究已逐渐成为国际相变会议和材料会议的重要议题，而且专门为形状记忆合金召开过多次专题讨论会，这些都不断丰富和完善了马氏体相变及形状记忆机理。与国外自 60 年代起开始这类材料的研究相对应，国内在 70 年代起也开始了这方面的研究。近年来，研究形状记忆合金的性能并将其应用于智能材料与结构之中，引起了国内研究工作者越来越广泛的兴趣。形状记忆合金作为一种集感知与驱动为一体的功能材料，已广泛应用于各种领域，可以预计，随着对形状记忆合金研究的不断深入，其应用前景将会更为乐观<sup>[11,12]</sup>。

形状记忆合金具有两个最基本的特性，即形状记忆效应和相变伪弹性。形状记忆合金的其它特性以及基于形状记忆合金所作的應用基础研究都是建立在这两种基本特性之上的，而这两种基本特性与马氏体变体的这种自协作排列方式密切相关。首先，如果在马氏体状态对其施加应力使其变形，在应力作用下自适应排列的马氏体变体会顺着应力的方向发生再取向，从而使整个试样呈现出明显的形变，当合金被加热到逆马氏体转变的临界温度时，由于马氏体与母相在晶体结构上所保持的共格关系和热弹性马氏体相变的晶体学可逆性，马氏体通过马氏体逆相变立刻回到与初始状态相同的母相状态，此时在宏观上表现为形状和体积的完全回复，这就是形状记忆效应的机理，如图1.1（c）所示。另一种是呈母相状态的试样，在单向应力的作用下能诱发马氏体相变，合金中相对于应力处于最有利位相的马氏体变体就会优先生成，此时合金的整体将表现出宏观的形状变化，但这种马氏体只有在应力作用下才能稳定存在，应力一旦解除，立即就会产生逆相变，回到母相状态，在外加应力作用下产生的宏观变形也会随着逆相变的发生而完全消失，这即是相变伪弹性的机理，如图1.1（b）所示。从本质上讲，形状记忆合金的相变伪弹性和形状记忆效应属同一现象，区别仅仅在于，伪弹性是应力解除后产生马氏体逆相变使形状回复到母相状态，而形状记忆效应是通过加热产生逆相变回复到母相。事实上，产生热弹性马氏体相变的大部分合金不仅具有形状记忆效应，也表现出相变伪弹性<sup>[10-12]</sup>。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库